Aus dem Hygienischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
Direktor: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Uhlenhuth

Über die Entsäuerung des Trink- und Nutzwassers, mit besonderer Bezugnahme auf die im Jahre 1931 erstellte Rohrschutzanlage der Stadt Freiburg i. Br.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Medizinischen Fakultät
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von

Wilhelm Walther
aus Gammertingen

1932

Bayerische Druckerei & Verlagsanstalt G. m. b. H., Müllerstraße 27

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Medizinischen Fakultät
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ἄριστον μὲν ὕδωρ . . .
Pind. Ol. a.

Robert Koch mit seinen bahnbrechenden Erkenntnissen auf dem Gebiete der Bakteriologie und Hygiene gab u. a. eine bemerkenswerte Anregung zur Schaffung zentraler Wasserversorgung in zahllosen größeren und kleineren Gemeinden während der letzten Jahrzehnte des vergangenen Jahrhunderts. Der Entschluß zu solch beträchtlichem Aufwand an Kapital mochte den Stadtverwaltungen wohl schwerfallen; doch wurde er gefordert durch den alljährlich wachsenden Wasserbedarf, besonders zu gewerblichen Zwecken. Erleichtert wurde dieser Entschluß durch das rasche Anwachsen der Städte. So hat sich z. B. in Freiburg i. Br., das keine ausgesprochene Industriestadt ist, die Einwohnerzahl in weniger als vier Jahrzehnten verfünffacht, und die Jahrhunderte alte Mösleleitung, die mit spärlichem Strahl noch heute etwa zwei Dutzend öffentlicher Brunnen speist, konnte diesen Anforderungen nicht mehr genügen. Bereits um die Jahrhundertwende wurden dann aber von den verschiedensten Orten Beobachtungen mitgeteilt, daß diese nach allen Regeln der Kunst hygienisch einwandfrei erstellten Leitungen mitunter ein Wasser lieferten, das nicht nur zu mancherlei Anständen Anlaß gab hinsichtlich seiner Beschaffenheit, sondern das vor allem auch den Bestand der Leitungen selbst in Frage stellte. Das Wasser floß trüb, gelblich, nach nächtlichem Stehen und besonders an Endsträngen so verschmutzt aus der Leitung, daß es weder zum Genuß noch zu technischen Zwecken brauchbar war, obwohl der Eisengehalt im Grundwasser nur minimale Werte aufwies (in Freiburg z. B. 0,02 bis 0,09 mg/l; vgl. Tab. 5).

Auch ließ sich feststellen, daß die Wässer nicht nur das Eisen der Rohrnetze, sondern ebenso die betonierten Brunnenstuben und Hochbehälter angriffen. Vergleichende chemische Analysen ergaben dann die Vermutung, daß der aggressive Bestandteil der Grund- und Quellwässer die darin gelöste „freie" Kohlensäure sei, die als schwache Säure in wässeriger Lösung in $H^{\cdot}$ und HCO_3', zum Teil auch noch weiter dissoziiert ist.

Trotz dieser Vermutung und obwohl die oben geschilderten Mißstände auf eine baldige Lösung der Frage drängten, wurde diese zunächst noch verzögert durch die Beobachtung, daß ein vergleichsweise geringer Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure in einem Orte zu diesen unliebsamen Folgen führte, indes an anderen Orten ein gleicher oder gar viel höherer Säuregrad keinerlei Schaden verursachte. In einer im Jahre 1907 von Kluth (1) veröffentlichten Arbeit ist ein erschöpfender Ueberblick gegeben über die bis dahin gemachten Erfahrungen, die bereits erschienene Literatur und die zur Abhilfe schon beschrittenen oder doch für aussichtsreich gehaltenen Wege. Aber der Lösung des Problems kam man erst näher,

als es im Jahre 1912 Tillmans und Heublein (2) gelang, nachzuweisen, daß die „freie“ Kohlensäure in mehrere, der Wirksamkeit nach verschiedene Fraktionen zerfällt, und nach der seitdem allgemeingebräuchlich gewordenen Terminologie unterschieden:

I. die kalkaggressive Kohlensäure
II. die eisenaggressive Kohlensäure
III. die zugehörige Kohlensäure.

I. Die kalkaggressive Kohlensäure.

Auf diese Fraktion erstreckten Tillmans und Heublein zunächst ihre Arbeiten und konnten nachweisen, daß man, um die angreifende Kraft eines Wassers auf Kalziumkarbonat zu bestimmen, die natürliche Härte des Wassers berücksichtigen muß, da unter natürlichen Verhältnissen zu jedem Gehalt des Wassers an Hydrokarbonat eine ganz bestimmte Menge freie Kohlensäure gehört, um dieses Hydrokarbonat in Lösung zu halten. Diese letztere Fraktion ist die sogenannte „zugehörige Kohlensäure“ und als solche wohl zu unterscheiden von der sonstigen freien, kalkaggressiven Kohlensäure. Stellte man diese zugehörige Kohlensäure tabellenmäßig der an Bikarbonate gebundenen Kohlensäure gegenüber, so ergab sich, daß bei zunehmender Härte des Wassers die zugehörige Kohlensäure schneller ansteigt als die gebundene und entsprechend der Anteil der kalkaggressiven Kohlensäure an der gesamten freien in steigendem Maße abnimmt. Es kommen nämlich auf

50 mg/l gebundener Kohlensäure etwa 3 mg/l
100 mg/l gebundener Kohlensäure etwa 25 mg/l
200 mg/l gebundener Kohlensäure bereits 200 mg/l

zugehörige Kohlensäure. Stört man dieses Gleichgewicht durch Entzug eines Teiles der zugehörigen Kohlensäure, so fällt ein entsprechender Teil des Hydrokarbonats aus als unlösliches Monokarbonat.

Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß

1. die zugehörige Kohlensäure, da sie das Ausfallen von Monokarbonat nicht zu verhindern vermag, Kalk nicht auflösen kann;

2. bei der Entsäuerung eines Wassers durch Zusatz von Kalk nicht die gesamte, die zugehörige übersteigende freie Kohlensäure in Rechnung gestellt werden darf, da ja mit dieser Bildung neuen Bikarbonats auch die Werte der zugehörigen Kohlensäure ansteigen.

Um nun praktisch die kalkaggressive Kohlensäure zu ermitteln, gibt Tillmans (3) selbst den Versuch nach Heyer an als „in den meisten Fällen am besten geeignet“. Dabei werden einige Gramm feinst gepulverten Marmors einer gemessenen Menge des zu untersuchenden Wassers durch öfteres Umschütteln innig vermischt und dann je nach der Härte des Wassers dessen Angriff ein bis mehrere Tage lang ausgesetzt. Aus der vergleichenden Titration der gebundenen Kohlensäure zuvor und hernach mit Methylorange als Indikator ergibt sich die kalkaggressive Kohlensäure.

Tillmans (4) selbst wie auch Auerbach (5) haben zu demselben Zwecke noch geometrische Verfahren ausgearbeitet, während Kolthoff (6), Lehmann und Reuß (7), Jelinek (8) noch verschiedene Wege gewiesen haben, um rechnerisch die aggressive Kohlensäure zu bestimmen.

II. Die eisenaggressive Kohlensäure.

War so die Frage der kalkaggressiven Kohlensäure eindeutig beantwortet und damit bereits ein Weg zur Behebung des Uebels gewiesen, so machte die Klärung der Verhältnisse beim Angriff verschiedener Wässer

im eisernen Rohrleitungsnetz noch jahrelang erhebliche Schwierigkeiten, und das Vorhandensein einer Mehrzahl von Theorien darüber beweist, daß diese Klärung auch heute noch nicht eine vollständige ist.

Die Tatsache, daß überhaupt Eisen, in Wasser eingebracht, rostet, fällt in den Geltungsbereich der Nernst'schen Theorie, wonach der feste Körper mit einem gewissen Druck in Lösung zu gehen sucht. Für die Hygiene gewinnt dieser Vorgang seine praktische Bedeutung erst dadurch, daß nach dieser anfänglichen Rostung, die in jedem Rohrnetz auftritt, der Prozeß in einem Falle bald zum Stehen kommt, im anderen aber mit stetiger oder gar steigender Intensität fortschreitet. Die anfänglichen Versuche, die kalkaggressive Kohlensäure auch für den Angriff auf das Eisen verantwortlich zu machen, scheiterten an der durch die Veröffentlichungen von Noll (9) und auch von Kluth (10) bekanntgewordenen Tatsache, daß auch Wasser, das nur die zugehörige Kohlensäure enthielt, starke Korrosion erzeugte. Kluth (11) brachte jedoch dabei das Problem seiner Lösung um ein Wesentliches näher, indem er den bereits im Jahre 1913 von Tillmans (12) gefaßten Gedanken der Bildung einer Kalziumkarbonat-Schutzschicht wieder aufnahm und zugleich erkannte, daß deren Ausbildung offenbar an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden ist.

In dem Bestreben einer wissenschaftlichen Ausdeutung der Beziehungen zwischen Eisen einerseits und Wasser mit seinen Karbonaten, den verschiedenen Kohlensäurefraktionen und Sauerstoff anderseits, wurden in der Folgezeit dann eine ganze Anzahl von Theorien aufgestellt, von denen einige der gangbarsten nachstehend kurz angeführt seien.

So stützt sich Olszewski (13) in seinen Darlegungen auf eine elektrochemische Theorie der Korrosion. Den Anstoß gibt darnach die Bildung von Ferroionen, die Wasserstoffionen entladen. Dabei kommt es zur Bildung von gasförmigem Wasserstoff, wenn

1. die Lösung genügend sauer ist (was bei normalen Wässern nicht in Betracht kommt) oder

2. ein Depolarisator den naszierenden Wasserstoff jeweils sofort zerstört.

Als Depolarisator wirkt hier Sauerstoff, zu dessen Bildung in sehr sauerstoffarmen Wässern sogar Nitrate herangezogen werden können, die dabei zu Nitriten und Ammoniumverbindungen reduziert werden. Der entstandene Rost befördert dann noch selbst das Weiterrosten, da zwischen dem nassen Rost und dem nicht gerosteten Eisen ein Strom auftritt, der stets neue Ferroionen in Lösung bringt.

Diese Theorie führen auch Bücher und Schulte (14) an mit der Erweiterung, daß das in Lösung gegangene Ferroion mit den Anionen des Wassers Ferrohydroxyd bildet, das, durch den anwesenden Sauerstoff oxydiert, als Rost ausfällt.

Die außerdem von den beiden Autoren zur Erklärung herangezogene, auf Friends elektrochemischen Versuchen basierende Kolloidtheorie läßt den Anstoß zur Reaktion gleichfalls zum Teil von Wasserstoffionen ausgehen. Zwei verschiedene Versuchsreihen ergaben aber insofern verschiedene Ergebnisse, als bei Versuchsreihe I, bei der neutrales Wasser in die Rohrleitung eingebracht wurde, die Korrosionsgeschwindigkeit mit steigender Wassergeschwindigkeit bis zu einem gewissen Höchstwert anwuchs; bei weiterer Steigerung der Durchflußgeschwindigkeit aber wieder zurückging, bis sie schließlich ein Minimum erreichte. Bei Beschickung mit saurem Wasser dagegen (Versuchsreihe II) wuchs die Korrosionsgeschwindigkeit stetig entsprechend der Durchflußgeschwindigkeit an. Zur Erklärung nimmt Friend an, daß das zuerst gelöste Ferrohydroxyd ($Fe(OH)_2$) kolloidal ist und durch den anwesenden Sauerstoff zu ebenfalls kolloidalem Ferrihydroxyd ($Fe(OH)_3$) oxydiert wird. Dieses wirke durch seine positive

Ladung und gleichzeitige Oxydation auf das Eisen, das dann immer neue Ionen in Lösung senden müsse. Das kolloidale Ferrihydroxyd gebe dann seine Ladung an das neue Eisenion ab, das dabei zu Ferrohydroxyd oxydiert werde; durch den anwesenden Luftsauerstoff gehe aber die Reaktion gleich wieder weiter zu Ferrihydroxyd, das als Rost ausfalle. Bei neutralem Wasser werden nun die katalytisch wirkenden Kolloide bei starker Strömung von der Wandung weggerissen und dadurch die Korrosion aufgehalten. Bei saurem Medium dagegen werden entsprechend der Theorie von den Elektrolyten mit steigender Durchflußgeschwindigkeit immer mehr Wasserstoffionen in der Zeiteinheit an die Rohrwand gebracht und so schreitet die Korrosion stetig weiter.

Bücher und Schulte (14) führen dann weiterhin die Säuretheorie an, wonach der Anstoß zur Korrosion von der stets anwesenden, schwach dissoziierten Kohlensäure (H_2CO_3) ausgeht, die nach Bildung von Ferrokarbonat und Wasserstoff durch den anwesenden Sauerstoff unter Bildung von Ferrihydroxyd aus Ferrokarbonat wieder freigemacht wird und nun neuerdings die Wandung angreift.

Dieser letzteren, in gewissem Sinne modifizierten und präzisierten Theorie tritt auch Tillmans bei auf Grund seiner in zwei Versuchsreihen gefundenen Ergebnisse. In Versuchsreihe I untersuchte er zusammen mit Klarmann (15) die Geschwindigkeit der Eisenlösung in sauerstoffreiem Wasser, die er der jeweils vorhandenen Konzentration der Wasserstoffionen proportional fand. Und zwar erwies sich diese Geschwindigkeit gerade proportional der ersten Potenz der H-Ionen-Konzentration, während die Formel

$$Fe + 2H_2CO_3 \rightarrow Fe(HCO_3)_2 + H_2$$

die Abhängigkeit vom Quadrat der H-Ionen-Konzentration hätte erwarten lassen. Diese Erscheinung läßt sich erklären durch Zerlegen der Reaktion in Teilvorgänge, deren langsamster die Entladung der Wasserstoffionen ist und somit die Geschwindigkeit bestimmt.

Erwies sich so die Geschwindigkeit der Eisenlösung direkt proportional der H-Ionen-Konzentration und der Eisenoberfläche, so zeigte sie sich unter sonst gleichen Bedingungen umgekehrt proportional der Wassermenge, da an dem Lösungsvorgang jeweils nur die wandständigen Schichten teilnehmen, die übrige Wassermenge lediglich als Verdünnungsmittel wirkt. Umgekehrt folgt daraus, daß in engen Röhren die Lösungsgeschwindigkeit verhältnißmäßig eine immer größere wird. Als praktische Folgerung aus der ganzen Versuchsreihe I ergibt sich, daß bei normalen Rohrnetzen ein Wasser mit einer H-Ionen-Konzentration von 0,3—0,4 mal 10^{-7} nicht eisenlösend ist, während in neutralem Wasser (pH7) bereits eine bemerkbare Geschwindigkeit der Eisenlösung besteht.

Eine zweite Versuchsreihe von Tillmans, Hirsch und Weintraud (16) angesetzt, um das Verhalten des sauerstoffhaltigen Wassers gegen Eisen zu prüfen, ergab die überraschende Tatsache, daß die H-Ionen-Konzentration hier ohne jeden Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens war. Nach Annahme der Autoren ist in dieser Reaktion die Ionisierung des Sauerstoffs die geschwindigkeitsbestimmende Phase:

$$O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH' + \cdots$$

Diese freien positiven Ladungen gehen auf das in Lösung gehende Eisen über analog dem Vorgang bei der Wasserstoffentladung.

Als praktisch wichtiges Ergebnis erbrachte diese Versuchsreihe II den Nachweis, daß in dem sauerstoffhaltigen Wasser ohne aggressive Kohlensäure schon am fünften Tage keine Eisenlösung mehr auftrat, während in dem Kontrollversuch mit Wasser, enthaltend Sauerstoff und aggressive Kohlensäure, die Eisenlösung, wenn auch verlangsamt, bis zum Abbrechen des Versuchs weiterging. Die Untersuchung des in beiden Fällen gebildeten

Rostes zeigte bei Anwesenheit von aggressiver Kohlensäure ein grobkörniges, lockeres Material, während bei unaggressivem Wasser auf dem eingebrachten Eisendraht ein feinkörniger gleichmäßiger Belag ausgebildet war, der sich als ein Gemenge von Eisenoxyd und Kalziumkarbonat erwies und offenbar das Eisen gegen weitere Lösung schützte.

Da dieser Unterschied im Verhalten des Eisens nur durch die anwesende, die zugehörige übersteigende, freie Kohlensäure bewirkt sein kann, wurde diese Fraktion der freien Kohlensäure die „rostschutzverhindernde Kohlensäure" benannt.

Die Schutzschichtbildung im Rohrnetz.

Die Frage des Ablaufs der Vorgänge bei Ausbildung des Rohrschutzes und der Rolle des Sauerstoffs dabei ist von Tillmans, Hirsch und Schilling (17) bearbeitet worden und es erwies sich, daß Eisenoxyd beträchtliche Mengen von Bikarbonat und Kohlensäure zu adsorbieren vermag, entsprechend der Gleichung

$$Fe(OH)_3 + HCO_3' = Fe(OH)_2HCO_3 + OH'$$

und $H_2CO_3 + OH' = HCO'_3 + H_2O$,

wobei also angenommen wird, daß die Adsorption der am Schluß der Reaktion verschwundenen freien Kohlensäure durch Eisen und über die Bikarbonatkohlensäure erfolgt. Es hat sich nämlich das Ausmaß der Adsorption abhängig erwiesen von der Menge der freien sowohl als auch der gebundenen Kohlensäure. Aus den so entstandenen kalkübersättigten Lösungen kann dann leicht das Monokarbonat ausfallen, zumal bei längerem Stehen und an bereits korrodierten Stellen.

Im Gegensatz zu dieser Adsorptionstheorie der Schutzschichtbildung führt Schikorr (18) die Erscheinung in der Hauptsache auf elektrochemische Vorgänge zurück. Er geht dabei von Evans' (19) Versuchen aus und kommt zu der Annahme, daß in einem Leitungsrohr an den Stellen mit hoher Durchflußgeschwindigkeit die Wand durch hohe Sauerstoffkonzentration kathodisch werde, wogegen andere Leitungsteile, z. B. Endstränge und aus sonstigen Gründen bereits zuvor gerostete Rohrstücke als Anode wirken. An diesen Stellen geht Eisen in Lösung, an den kathodischen wird Wasserstoff oxydiert. Den Elektrolyten der Lösung sieht Schikorr im Kalziumhydrokarbonat, aus dem an der Anode Ferrobikarbonat, an der Kathode Kalziumkarbonat entstehe. Bei den mit einer Platinelektrode angestellten Versuchen gelang es, auch auf Platin einen Niederschlag von $CaCO_3$ zu erzielen, jedoch nur, wenn dieselbe angerauht war.

Gegen diese weitgehenden, aus Laboratoriumsversuchen gezogenen Schlüsse nimmt Haase (20) unter verschiedenen Gesichtspunkten Stellung. Es wird einmal die auch von Haase (21, 22) zuvor angenommene Bildung von Eisenhydroxyd und die Notwendigkeit des Sauerstoffs hierzu zurückgestellt zugunsten einer Sonderung der beiden Vorgänge der Entstehung der Metallionen und der Einwirkung des Sauerstoffs. Dann aber weist Haase (20) nachdrücklich hin auf die Unterschiede in der Karbonatabscheidung, die sich aus der Flüssigkeitsbewegung und anderen variablen Faktoren ergeben. Es wird dabei unterschieden zwischen der Abscheidung von kristallinischem und der Ausscheidung von amorphem Kalziumkarbonat. Bei zunächst mit unbewegtem Wasser angestellten Versuchen zeigte es sich, daß aus einem Wasser, dessen Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht durch Zusatz von Kalkwasser gestört wird, sich im Verlauf eines Monats kristallinisches Kalziumkarbonat abscheidet. Diese Reaktionsdauer kann auf kürzeste Zeit herabgesetzt werden

1. durch Erwärmung,
2. durch Einbringen von Metall.

Dabei zeigt dann die Betrachtung unter dem Mikroskop, daß bei diesem beschleunigten Reaktionsablauf zwar die gleiche Karbonatmenge ausfällt, aber in feinster amorpher Form. Weitere Versuche ergaben dann, daß diese Versinterung, wie Haase diese amorphe Kalkausscheidung nennt, die Verwendung des damit bedeckten Metalls als Elektrode zwar behindert, aber nicht unmöglich macht, der Sinter also Ionen nicht am Durchtritt hindert, also auch kein Schutz gegen Korrosion ist. Bei Anordnung der Versuche im strömenden Wasser zeigten die Sinterschichten ein Wachstum bis zu mehreren Millimetern Dicke, die selbst dann die Stromlieferung wohl einschränken, aber nicht restlos unterbinden können. Hingegen bei der Rostschutzkarbonatschicht entsteht durch Zusammenwachsen der Kristalle ein dichter, porenfreier Belag, der nicht weiterwächst und durch den die Stromstärke rasch auf Null gesenkt wird.

Außer der chemischen Wasserzusammensetzung, der Entwicklung von Lokalelementen und der Anwesenheit von Sauerstoff mißt Haase für die Ausbildung der Rostschutzschicht eine besondere Bedeutung bei der Strömungsgeschwindigkeit und im Zusammenhang damit der Geschwindigkeit der Gleichgewichtsstörung durch bei der Korrosion gebildetes Alkali. Als wahrscheinliche Faktoren zieht der Autor außerdem noch in Betracht die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kalziumhydrokarbonat ($Ca(HCO_3)_2$) bzw. Kalziumkarbonat ($CaCO_3$) und Alkali, die Depolarisation des an der Kathode gebildeten Wasserstoffs, schließlich die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der betreffenden Flüssigkeit.

Praktisch folgt daraus, daß stark schutzschichtbildende Wässer schon bei geringer Strömung die kristallinische Karbonatschicht bilden können, große Durchflußgeschwindigkeit hier aber zur Versinterung führen kann; hingegen weiche Wässer c. p. erst durch ziemlich hohe Wassergeschwindigkeiten zur Schutzschichtbildung veranlaßt werden.

Auf die Notwendigkeit, auch die Frage der Korrosion kinetisch und zweiphasisch zu betrachten, da Eisenlösung noch nicht Eisenfällung zur Folge haben muß, hatte Klarmann (15) schon früher hingewiesen und auch entsprechend wie für $Ca(HCO_3)_2$ die für die Bikarbonate des Eisens zugehörige Kohlensäure ermittelt, deren Werte ganz erheblich über den für Kalziumkarbonat geltenden Zahlen liegen. Nach Klarmanns Versuchen hört die Eisenlösung in einem z. B. mit Natronlauge oder Soda alkalisch gemachten Wasser überhaupt erst bei einem Alkaliwert $pH = 10$ auf, das wegen seines laugenhaften Geschmacks natürlich ungenießbar ist. Diese hohe Alkalität läßt sich bei der Verwendung von Kalk zur Säurebindung vermeiden, weil, wenn alle Bedingungen erfüllt sind, sich die Rostschutzschicht ausbildet, die z. B. trotz weichen Wassers im Remscheider Leitungsnetz nach Thiesing und Haase (21) an stetig und gleichmäßig durchflossenen Strecken bereits nach 8 Monaten voll ausgebildet war.

Möglichkeiten des Leitungsschutzes.

Zur Beseitigung der schädlichen Wasserbestandteile jeder Art sind schon vor Jahrzehnten, sobald die Schäden erkannt wurden, die verschiedensten Wege beschritten worden. Dabei sind ungeachtet der Variationen beider Arten grundsätzlich zu scheiden die Verfahren mit mechanischer Behandlung des Wassers von denen, die durch chemische Bindungen die Aggressivität beseitigen. Alle diese alten Verfahren hatten ihre Nachteile und Vorzüge und ergaben deshalb, weil die chemischen Vorgänge bei Kalkangriff und Korrosion noch gar nicht geklärt waren, entsprechend der großen Verschiedenheit der natürlichen Wässer und der ört-

lichen Verhältnisse die widersprechendsten Resultate. Als wirtschaftlich und vielfach erprobt haben sich in der Praxis der Wasserwerke jetzt drei Verfahren durchgesetzt, ein mechanisches und zwei chemische, die nachstehend vergleichend gewürdigt sind.

I. Die Marmorrieselung.

Die Gesamtmenge des zu entsäuernden Wassers wird unter noch zu schildernden Bedingungen durch ein Bett von Marmorkies geleitet, wobei die Stromgeschwindigkeit nach Tillmans (3) selbst bei einem ausgesprochen weichen Wasser (Frankfurt a. M.), bei dem der Ablauf der Reaktion ein viel schnellerer ist als bei einem härteren, den Betrag von 0,46 mm/sec nicht übersteigen darf. Welche Rolle für den Reaktionsablauf auch noch Marmorart, Korngröße, Temperatur und sonstige Faktoren spielen, hat Eschenbrenner (23) in einer Reihe von Versuchen ermittelt. Er verfährt so, daß er zunächst für 200 cm³ des zu untersuchenden Wassers bei einer bestimmten Korngröße des Materials die zur Entsäuerung nötige Zeit feststellt. Aus dieser experimentell gefundenen Beziehung von Wassermenge, Marmormenge und Reaktionsdauer errechnet Eschenbrenner die für das betreffende Wasserwerk erforderlichen Filtermaße. Für diese drei Größen ergaben sich bei gleichbleibender Diffusion und Schichtstärke des Filters ganz konstante Beziehungen derart, daß z. B. 1000 m³ Wasser, die mit 14 t Kies in 24 Stunden entsäuert werden können, zur Entsäuerung in 12 h ein Filter mit 28 t, zur Entsäuerung in 48 h ein solches von nur 7 t brauchen. Entsprechend gesetzmäßig ist auch der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsdauer, was für die Trinkwasserbehandlung weniger von Bedeutung ist. Es sei deshalb nur angeführt, daß, die Reaktionsdauer bei 13° = 1 gesetzt, für 6° sich eine solche von 1,81 ergab, hingegen für 20° nur noch 0,63 betrug. Zur leichteren Handhabung hat Eschenbrenner die Ergebnisse seiner Versuche in Kurvenform in ein Schema mit Ordinaten- und Abszissenachse eingetragen; aus den Kurven ist die Zeit abzulesen, die mit dem jeweils experimentell bestimmten Material- und Temperaturfaktor multipliziert und wie oben mit der gegebenen Wassermenge in Beziehung gesetzt, die nötige Filtergröße ergibt.

Die erste deutsche Marmorrieselungsanlage war die nach umfangreichen, von Viesohn (24) beschriebenen Vorarbeiten im Jahre 1908 in Frankfurt a. M. erstellte des Stadtwaldwasserwerkes. Die Anlage ist aus wirtschaftlichen Gründen in den bereits vorhandenen Hochbehälter eingebaut worden und bewältigt im Tag normal 28 000 m³. Zur Enteisenung passiert das Wasser zuerst ein Sandfilter und wird dann, von unten aufsteigend, durch die 700 m² große und 80 cm hohe Marmorrieselschicht geleitet mit einer Strömung von 40 m in 24 h. Die Korngröße des Marmors schwankt von 2 bis 10 mm und ist so angeordnet, daß die gröbsten Schichten zu unterst und die feinsten zu oberst liegen. Die Veränderung des Wassers zeigen am besten die von Viesohn gegebenen Zahlen:

Bestandteile	vor	nach
Karbonathärte D. G.	1,5	5,0
Gesamthärte D. G.	1,75	5,25
freie CO_2 mg/l	30,0	3,0
gel. Sauerstoff mg/l	4,5	4,5
pH-Wert	5,8	7,0

Das starke Ansteigen der Härte, für Trinkzwecke angängig, für technische Zwecke schon sehr unerwünscht, hätte sich durch vorherige Luftrieselung (s. unten) vermeiden lassen. Aber da hierbei sich das Wasser mit Sauerstoff sättigt, so hielt man größere Härte für das kleinere Uebel in einer Zeit, da man vor Klarstellung der chemischen Verhältnisse, wennschon in der Kohlensäure, so erst recht in jedem Molekül Sauerstoff einen Schädling der Rohrleitung sah.

Die Anlage arbeitet jetzt seit über 20 Jahren unverändert; dem steigenden Bedarf entsprechend wird sie heute statt mit 28 000 m³, für die sie gebaut ist, mit 42 000 m³ täglich beschickt, ohne daß diese Ueberlastung ihre Wirkung wesentlich beeinträchtigt habe.

Der Vorteil des Verfahrens ist sein durchaus selbsttätig allen Schwankungen in Wassermenge und Kohlensäuregehalt sich anpassendes Arbeiten ohne jede Möglichkeit einer falschen Dosierung. Der Bindungsvorgang vollzieht sich ganz gesetzmäßig nach der Gleichung

$$H_2CO_3 + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

Von dieser Bindung Mol auf Mol rührt die große Härtung des Wassers her, die für je 10 mg/l aggressive Kohlensäure 1,27° D. H. steigt. Hygienisch betrachtet nicht das Beste ist auch die jährlich mindestens einmal erforderliche Nachfüllung und Umschichtung des Marmorbettes. Auch ist das Verfahren nur tauglich für weiche Wässer, da mit zunehmender Härte die Reaktionsdauer schnell ansteigt und dann freie Kohlensäure (siehe obige Zahlen) zurückbleibt.

II. Die Entsäuerung durch Kalkzuschlag.

Dieses zweite chemische Verfahren ist das älteste, hat aber bis in die letzte Zeit hinein daran gekrankt, daß es fast unmöglich war, den Zusatz zuverlässig zu dosieren. Diesem Mangel hat nun neuerdings Bücher durch eine Dosierungseinrichtung abgeholfen, die unten, bei der nach diesem System erbauten Entsäuerungsanlage der Stadt Freiburg i. Br. näher beschrieben ist. Die Bindung vollzieht sich bei diesem Verfahren nach der Gleichung

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

und

$$Ca(OH)_2 + 2H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2 + 2H_2O,$$

woraus sich schon ergibt, daß die Härte nur halb so stark ansteigt wie bei dem vorbeschriebenen Verfahren, also um 0,63° D.H. für 10 mg/l aggressive Kohlensäure, da 1 Mol Kalk hier 2 Mol freie Kohlensäure bindet.

Hiervon abgesehen sind die Vorzüge des Verfahrens in erster Linie wirtschaftliche, wie die Gegenüberstellung einiger Zahlen der Anlagen in Frankfurt a. M. (siehe oben) und Freiburg i. Br. beleuchten möge. Dieser Vergleich ist darum erlaubt, weil beide Werke für die gleiche Leistung ausgestattet sind (28 000 m³ je Tag) und auch die beiden Wasser an Härte (1,5 bzw. 1,4) und freier

Kohlensäure (30,0 mg/l bzw. 32,05 mg/l) sehr ähnlich sind. Der Frankfurter Anlage mit einem Marmorbett von 400 000 t und einer Filteroberfläche von 700 m² stehen in der Freiburger Anlage nur 140 m² überbauter Fläche gegenüber; während dort die gesamte Wassermenge durch den Filter gehoben werden muß, wird hier nur ein verschwindend kleiner Teilstrom dem Kalksättiger zugepumpt, den er dann mit einer Härte von 132° D.H. verläßt. Entsprechend den anderen Bindungsverhältnissen beträgt in Frankfurt a. M. der Marmorverbrauch pro 1000 m³ 70 kg gegen 30 kg bei dem anderen Verfahren, d. i. pro Jahr ein Mehrverbrauch von 400 t, was, die Tonne pulverisierten Lahnkalks zu 45 M. gerechnet, 18 000 M. ergibt. (Für den in Frankfurt verwendeten Auerbacher Marmor liegen Zahlen nicht vor.)

Schließlich sei noch hingewiesen auf die hygienischen Vorzüge des Verfahrens, dessen Material Aetzkalk ist und bei dem jedes Nachfüllen, Umschichten, Sortieren und sonstige Hantieren mit Menschenhand entfällt, sowie darauf, daß durch anfängliche Ueberdosierung die Ausbildung der Schutzschicht wesentlich beschleunigt werden kann. In Remscheid z. B. wurde nach Thiesing und Haase (21) bei einem Laufweg des Wassers von über 10 km anfänglich der Zusatz bis aufs Dreifache des notwendigen bemessen, ohne daß Trübungen auftraten.

Der einzige Nachteil des Zuschlagverfahrens ist, daß es Schwankungen im Gehalt des Wassers an aggressiver Kohlensäure nicht automatisch zu folgen vermag, sondern dazu immer erst eine Neueinstellung von Hand nötig ist. Wo solche Schwankungen häufig und die Regel sind, ist deshalb immer noch die Marmorfilteranlage das Gegebene, welche diesen Verhältnissen in geradezu idealer Weise gerecht wird. Den riesigen Marmorverbrauch vermindert man jetzt, wo es wirtschaftlich ist, durch Kombination mit dem nachstehenden Verfahren.

III. Die Rieselung an der Luft.

Entsäuerung auf diesem mechanischen Wege kann erreicht werden durch Verregnung im freien Tropfenfall, durch Rieselung über Steinbrocken, Betonhürden oder Koks, durch Zerstreuung auf Spritztellern und in Düsen, die paarweise das Wasser gegeneinanderschleudern, wodurch eine sehr feine Zerstäubung erzielt wird, schließlich auch durch direktes Einblasen der Luft in das Wasser. Der leitende Gedanke bei all diesen Modifikationen ist, durch die Zerreißung des Wassers die freie Kohlensäure entweichen zu lassen. Da diese schwerer ist als Luft, muß durch lebhafte Luftbewegung die Anreicherung der Kohlensäure in der Entsäuerungskammer vermieden werden. Es werden deshalb die Fenster mit Jalousien aus Beton versehen, zum Teil sogar Motoren eingebaut. Nach Groß (25) ist diese mechanische Behandlung stets anwendbar, wenn die Karbonathärte mehr als 5° D.H. beträgt. Doch darf bei der Entsäuerung

die zugehörige Kohlensäure nicht entfernt werden, da sonst leicht Fällungen auftreten, wodurch bei sehr harten Wässern dieses Verfahren geradezu zur Enthärtung führt. Für weiche Wässer hält Tillmans (3) die Rieselung allein nicht für genügend; doch zeigen die nach dem Untersuchungsmaterial des Hygienischen Instituts der Universität Freiburg i. Br. für das Leitungswasser der Stadt Schopfheim zusammengestellten Tabellen (1 und 2) ein recht günstiges Ergebnis. Bei einer Gesamthärte von nur 1,20° D.H. gelang es, die freie Kohlensäure von 33,0 mg/l auf 4,40 mg/l, die aggressive Kohlensäure von 31,0 mg/l auf Null herunterzubringen, nur durch Rieselung.

Daß dieses Ziel sich freilich nicht immer erreichen läßt, zeigt das Beispiel der Rieselungsanlage der Stadt Lörrach (siehe Tabelle 3 und 4). Doch ist es auch hier gelungen, bei einer Gesamthärte von etwa 6° D.H. die freie Kohlensäure von 34,1 mg/l auf 5,5 mg/l und die aggressive von 28,1 mg/l auf 3,0 mg/l, sogar auf 2,4 mg/l herunterzudrücken, gegenüber den sonst meist nur erreichten Restwerten von 5—7 mg/l, die Tillmans (3) nennt.

Daß bei all diesen Verfahren mit Luftbehandlung der Gehalt des Wassers an Sauerstoff steigt, bisweilen ganz erheblich, liegt auf der Hand, was bei der schon erörterten, nicht ganz eindeutig geklärten Rolle, die der Sauerstoffgehalt des Wassers spielt, ein entschiedener Nachteil ist. Desgleichen kann heute auch noch nichts gesagt werden über die praktische Bedeutung des durch dieses Verfahren häufig nicht beseitigten Restes an aggressiver Kohlensäure.

Daß die Temperatur des Wassers keine wesentliche Veränderung erfährt, erhellt aus Tabelle 3, die bei einer Lufttemperatur von 17° eine Erwärmung um 0,4° zeigt.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens richtet sich ganz nach den örtlichen Druckverhältnissen, da das Wasser bei der wirksamsten Modifikation der Rieselung nicht nur zur Verregnung gehoben, sondern auch noch durch die Düsen gepreßt werden muß. Die hierbei erforderlichen Räumlichkeiten sind nicht beträchtlich; nach Groß (25) können so auf 1 qm in der Sekunde bis zu 10 l verregnet werden, so daß z. B. für eine Tagesleistung von 15 000 cbm ein Raum mit lichter Weite von 5×4 m genügt. Die anderen Modifikationen beanspruchen größere, der freie Tropfenfall vor allem hohe Räume.

Hygienisch ist gegen das Verfahren nichts einzuwenden. Auch arbeitet es vergleichsweise selbsttätig, entsprechend dem Marmorfilter, mit dem es, wie schon gesagt, jetzt als sog. Vorregnung kombiniert wird, nachdem man erkannt hat, daß der Sauerstoff, wenigstens in schutzschichtbildenden Wässern, kein absoluter Schädling ist.

IV. Entsäuerung durch Evakuation.

Der naheliegende Gedanke, die Kohlensäure durch Evakuieren aus dem Wasser zu entfernen, ist schon früh von Wehner (27) aufgegriffen und als Rieselung in evakuierten Kesseln ausgestaltet worden. Doch bald zeigte es sich, daß es nicht möglich war, aus den Kesseln die Luft völlig zu entfernen, und daß auf diesem Weg die freie Kohlensäure nicht unter einen Rest von 6 bis 8 mg/l heruntergebracht werden konnte. Auch stehen

nach Groß (25) diesem alten Wehner'schen Verfahren, wie auch den anderen, seitdem versuchten Modifikationen dieser Methode die hohen Betriebskosten im Wege.

Immerhin scheint das Problem von der Industrie weiter verfolgt zu werden und ist dann vielleicht künftig einmal einer wirtschaftlich brauchbaren Ausgestaltung fähig. Bisher hat sich jedenfalls die Evakuation als Entsäuerungsverfahren in der Wasserwerkspraxis nicht einbürgern können, zumal die konkurrierenden Methoden, gefördert durch die vielfältigen Beobachtungen des praktischen Betriebes und die exakte Forschung der Laboratorien, in den letzten Jahren so wesentliche Verbesserungen erfahren haben.

V. Das Magnesitfilter-Verfahren.

Als ein solches Stück forschender Laboratoriumsarbeit, dessen praktische Auswertung noch aussteht, haben Tillmans, Hirsch und Lürmann (26) in allerjüngster Zeit die Ergebnisse ihrer eingehenden Versuche zur Entsäuerung mit Magnesit ($MgCO_3$) veröffentlicht. Ausgehend von der Tatsache, daß auch bei weichen Wässern bei der Marmorfilter-Entsäuerung die Reaktionsgeschwindigkeit um so kleiner wird, je mehr sich das Wasser im Filter dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht nähert, so daß es nur durch sehr langsamen Durchfluß und die riesigen Ausmaße des Filters möglich ist, annähernd vollständig zu entsäuern, und von der Beobachtung, daß Magnesiumhydrokarbonat innerhalb der für Wasser in Frage kommenden Konzentration keine zugehörige Kohlensäure aufweist, leiten die Verfasser das Wasser durch ein Magnesitfilter. Die Reaktion zwischen diesem Material und der freien Kohlensäure macht bei dem geringen Gehalt der natürlichen Wässer an Magnesiumsalzen an der Grenze des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts nicht halt, sondern geht weiter. Notwendig erwies es sich allerdings, den natürlich vorkommenden Magnesit, der selbst mit starken Säuren nur sehr langsam in Reaktion tritt, durch Austreiben der natürlichen Kohlensäure durch Glühen bei 800° reaktionsbereiter zu machen, wobei die Körnung erhalten bleibt.

Bei Verwendung dieses Materials und weichen Wassers ergaben sich gegenüber der alten Marmormethode vergleichsweise diese Vorteile:

Versuch I. Magnesitfilter von 4560 g beschickt mit 8 l/h.
Ergebnis: Die aggressive Kohlensäure (nach Heyer bestimmt) wurde von 23,1 mg/l reduziert auf Null.

Versuch II. Marmorfilter von 7170 g beschickt mit 1 l/h.
Ergebnis: Die aggressive Kohlensäure von 23,1 mg/l reduziert auf 5,3 mg/l.

Versuch III. Magnesitfilter wiederum 4560 g beschickt mit 20 l/h.
Ergebnis: Die aggressive Kohlensäure wurde von 23,1 mg/l auf 1,1 mg/l reduziert.

Mit demselben Vorteil arbeitete das Material bei hartem Wasser, wo ja Marmor gänzlich versagt. Auch bildete Magnesit, ganz entsprechend dem Kalzium, eine Rostschutzschicht aus, mit der dann vom fünften Tag ab das Versuchswasser eisenfrei blieb.

Den Vorzug des neuen Verfahrens sehen die Verfasser

a) gegenüber dem Kalkzuschlagverfahren in dem völlig selbsttätigen Arbeiten und in dem Schutz nicht nur nach oben gegen eine zu hohe Alkalität (Trübung), sondern auch nach unten; wenn nämlich das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht unterschritten wird, fällt solange Kalziumkarbonat auf die Magnesitkörner aus, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist, was um so schneller geht, als dieser Niederschlag zugleich die Reaktionsfläche verkleinert. In dieser Weise paßt sich das Filter auch allen Schwankungen in Wassermenge und Kohlensäuregehalt an.

b) Gegenüber dem Marmorfilter in der mindestens achtfachen Filtriergeschwindigkeit bei viel kleineren Ausmaßen des Filters, in der Verwendbarkeit bei Wässern jedes Härtegrades und Beseitigung auch des letzten Restes aggressiver Kohlensäure, wobei der Härtezuwachs kaum größer ist als bei Kalkzuschlag.

c) Gegenüber den mechanischen Verfahren wiederum in der Bindung auch des letzten Restes von aggressiver Kohlensäure ohne Aufnahme von Sauerstoff.

Die in Freiburg i. Br. nach dem Bücher-Verfahren erstellte Rohrschutzanlage.

Bei Ausführung der Anlage erwies es sich als nötig, weitgehend den örtlichen Verhältnissen Rechnung zu tragen. Während die hochgelegenen Stadtteile aus mehreren eigenen Brunnenstuben versorgt werden, wird der Bedarf der Stadtmitte aus zwei Sickergalerien mit Sammler gedeckt, die in etwa 200 m Entfernung voneinander im Dreisamtale gelegen, nachstehend als der Ebneter und der Kappler Sammler unterschieden werden, deren Wasser in gesonderten Leitungen zwei Hochbehältern zugeführt wird.

Der größere der beiden Sammler ist der Kappler mit einer Tagesleistung von maximal 19 000 cbm, minimal nur 12 000 cbm. Durch die unten beschriebene Einrichtung kann trotz dieser riesigen Schwankungen die Kalkschüttung selbsttätig der Durchflußmenge folgen und Ueber- und Unterdosierung vermieden werden.

Der kleinere Ebneter Sammler zeigt eine sehr gleichmäßige Tagesleistung von etwa 9000 cbm. In beiden Wässern ist der Gehalt an freier Kohlensäure ziemlich konstant und nur im Frühling und im Herbst mit dem Kommen und Gehen der Vegetation langsamen Veränderungen unterworfen. Die sonstigen Wasserwerte sind aus Tabelle 5—8 zu ersehen.

So machten die räumlichen Verhältnisse sowohl als auch die Leistungsunterschiede der beiden Sammler den Bau zweier Anlagen nötig. Aus wirtschaftlichen Gründen wurden diese unter einem Dache etwa 50 m oberhalb des Ebneter Sammlers erstellt. Die Ausmaße der Anlagen sind entsprechend den maximalen Leistungen der Sammler gewählt und beide sind durchaus gleich in den Einzelheiten der Ausstattung mit dem alleinigen Unterschied, daß die Einstellung des Kalkzusatzes für den kleineren Sammler nicht durch das Wasser selbst, sondern von Hand geregelt wird. Für diesen wird das mit Kalk gesättigte Wasser aus der Entsäuerungsanlage in einer besonderen Leitung zum Sammelbrunnen geführt, tritt dort unmittelbar vor den Mündungen der Zubringerrohre aus und erfährt so eine innige Durchmischung mit dem gesamten Rohwasserinhalt der Brunnenstube. Falsche Dosierung ist in diesem Falle von der Handregelung dank der Konstanz des Sammlers nicht zu fürchten, und eine Belastung des Betriebes bedeutet sie auch nicht, da die Säure- und Härteverhältnisse des Wassers bei diesem Verfahren ohnedies laufend geprüft werden müssen.

Hingegen für den Kappler Sammler mit seiner in weiten Grenzen schwankenden Wasserleistung ist eine vom Wasser selbst bediente Reguliervorrichtung geschaffen worden: in die Stadtleitung des Sammlers mit 450 mm Durchmesser ist ein Venturirohr eingebaut, an das ein Proportionalregler angeschlossen ist. Die zum Zusatz in den Kalksättiger bestimmte Wassermenge wird von der Ueberdruckseite des Venturirohres abgezweigt und tritt oberhalb der Membran des Reglers in diesen ein. Zur Steuerung dieser Leitung ist von der Venturidüse (Unterdruckstelle) eine zweite Leitung unter die Membran des Reglers geführt. Entsprechend den Schwankungen in der Durchflußmenge schwankt so auch der Druck im Venturirohr, was sich wiederum auf die Reglermembran auswirkt, die mit einem Doppelsitzventil verbunden ist, dessen schwächere oder stärkere Oeffnung gewährleistet, daß die für diese Stadtleitung zum Kalksättiger fließende Wassermenge der jeweiligen Leistung des Kappler Sammlers proportional ist.

Der hieran sich anschließende Automatismus ist nun in beiden Anlagen derselbe: die für den Kalksättiger bestimmte Zusatzwassermenge setzt über einen Schaltwassermesser eine Kontaktwalze in Betrieb, welche jeweils nach Durchfluß von 3,6 cbm den Motor für den Aufzug am Kalkvorratsbehälter (Silo) einschaltet. Dieser Kalkbehälter ist unten konisch verjüngt und enthält den Bedarf für ungefähr 6 Wochen; von einer Auskleidung des Innern mit Holz, wie es nach Thiesing und Haase (21) bei der Remscheider Anlage ausgeführt ist, um ein Anhaften des Kalkes an der Wandung bei Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurde hier zugunsten eines Oelfarbanstriches abgesehen. Statt dessen sind an der Außenwand des verjüngten Teiles zwei Gummihammer und ein Rührwerk im Innern angebracht, die zur Lockerung des Kalkes in Tätigkeit treten, sobald der Motor für das Förderwerk eingeschaltet wird. Die Menge des in einem Arbeitsgang zu fördernden Kalkpulvers wird entsprechend dem Gehalt des Wassers an aggressiver Kohlensäure, der, wie gesagt, kaum und nur langsam schwankt, von Hand eingestellt und das Material wird dann über einen Elevator und eine Transportschnecke von oben in den Kalksättiger, den sog. Ionisator geworfen, der ganz wie die schon seit Jahren zur Kesselspeisewasseraufbereitung nach dem Kalk-Soda-Verfahren gebräuchlichen Behälter gebaut ist: In den zylindrischen, gleichfalls nach unten verjüngten Sättigerbehälter ist ein zentrales Rohr in nicht der ganzen Höhe eingebaut, dessen oberster, nach unten durch ein Sieb begrenzter Teil als sog. Auflösungsraum das trockene Kalkpulver aufnimmt. Diesem quillt von unten her, durch die Spitze des Konus zugeführt, das durch einen eigenen Kompressor reichlich mit Luft vermischte Lösungswasser entgegen. Der Luftzusatz hat den Zweck, durch die durch das Aufperlen der Luft erzeugte Bewegung im Auflösungsraum die Absättigung der Kohlensäure zu beschleunigen und die Durchmischung gleichmäßig zu machen. Das gesät-

tigte Kalkwasser klärt sich im Aufsteigen zwischen Einsatzrohr und Behälterwand, setzt seine ungelösten Bestandteile im Konus ab, fließt oben über einen gezahnten Ueberfallring und durch das Ablaufrohr zu dem, um einen Leerlauf zu vermeiden, zwischengeschalteten Ausgleichbehälter und von dort zur Stadtzuleitung jenseits des Venturirohres. Die im Konus abgesetzten Bestandteile werden durch eine Spülvorrichtung nach unten in eine Schlammgrube hinausgeschwemmt. Diese Entschlammung erfolgt automatisch nach jeder vierten (bei der kleineren Anlage nach jeder achten) Förderung. Das Volumen der dabei abgegebenen etwa 120 l Kalkschlamm wird gleichzeitig aus dem Spülzufluß wieder ergänzt, so daß keine Unterbrechung im Kalkwasserabfluß durch Sinken des Wasserspiegels im Sättiger eintritt.

Der Vorgang der Entschlammung dauert eine halbe Minute. Die Ausbeute des Kalkpulvers (gebrannter Lahnkalk) beträgt 70%. Die Förderung des Kalkes währt etwa 5 Minuten. Der sie betätigende Motor wird nach einer gewissen, entsprechend dem Kohlensäuregehalt des Wassers eingestellten Zahl von Umdrehungen durch einen Schalter, der mit dem Rädervorgelege gekoppelt ist, wieder selbsttätig ausgeschaltet.

Die Zuflußgeschwindigkeit zum Sättiger ist mit 0,2 mm/sec sehr niedrig bemessen; dabei stellt sich die Reaktionsdauer auf 6 h 2′ und dieses Wasser wird mit einer Härte von 132° D.H. an den Hauptstrom abgegeben.

Wenn, hygienisch betrachtet, jeder Trinkwasserzusatz zu Bedenken Anlaß gibt, so ist doch bei dieser Anlage, störungsfreien Betrieb vorausgesetzt, jede Berührung mit Menschenhand ausgeschaltet, zumal auch das Anliefern, Schlitzen und Entleeren des in Papiersäcke abgefaßten Kalziumoxyds rein maschinell erfolgt. Ueberdies ist ja Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ ein Desinfiziens, zum Unterschied von den zur Filterfüllung benutzten Karbonaten.

Daß gerade dieses Verfahren der Entsäuerung durch Kalkzuschlag zum mindesten für die 1½ Jahre der Einarbeitung einer laufenden genauen Ueberwachung von sachverständiger Seite bedarf, ist in der gesamten einschlägigen Literatur betont und zuletzt noch mit besonderem Nachdruck von Steffens (28) dargelegt worden. Zur Einrichtung eines solchen sachgemäßen Kontrolldienstes, wie er in vorbildlicher Weise für die Rohrschutzanlage der Stadt Remscheid unter Leitung von Thiesing und Haase 17 Monate lang durchgeführt worden ist und dessen Ergebnisse in dem Bericht der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene (21) veröffentlicht sind, hat sich die Stadt Freiburg bisher nicht entschließen können. So bleiben die Einzelheiten der Wirksamkeit der Anlage und deren etwaige Schwankungen im ungewissen. Immerhin ergibt sich aus den beigefügten Tabellen 7 und 8, daß es offenbar gelungen ist, die freie

Kohlensäure zu beseitigen und eine ziemlich gleichbleibende pH-Konzentration zu erzielen.

Ueber die Lage der Entnahmestellen des entsäuerten Wassers ist eine Skizze beigefügt, und die Tabellen zeigen entsprechend das zu erwartende Absinken der Alkalität mit zunehmender Entfernung von den Hochbehältern, was vermuten läßt, daß in der Tat die Ausbildung der Rohrschutzschicht in befriedigender Weise ihren Fortgang nimmt.

Die Sternwaldleitung (Ebneter Sammler) wies in beiden Kontrollreihen der Entnahmestellen 4, 5, 6 beträchtlich höhere Alkalität auf als die Leitung des anderen Sammlers, wobei aus den oben angeführten Gründen die Frage offenbleiben muß, ob diese Erscheinung auf eine stärkere Kalkschüttung an dem mit Hand eingestellten Ebneter Ionisator zurückzuführen oder ob sie entsprechend den bei Steffens (28) mitgeteilten Beobachtungen die Folge des derzeit (Winter) schwächeren Wasserstromes in dem durch Venturirohr gesteuerten Kappler Sättiger ist, der den zum Absetzen gelangenden Kalkschlamm nicht so stark aufwirbelt und auflöst, weil die Anlage jetzt nur mit etwa ⅔ ihrer Kapazität belastet ist.

Die pH-Werte sind mit dem Doppelkeilkolorimeter von Bjerrum Arrhenius ermittelt unter Verwendung von Phenolrot als Indikator, das bei seinem Mittelwert von pH7,85 für die hier in Frage kommende Indikationsbreite besonders geeignet ist. Daß sowohl dieser Indikator wie auch das sonst zu diesem Zwecke noch gebräuchliche Kresolrot und Bromthymolblau nur in einer mittleren Indikationsbreite verwendbar und gegen die jeweiligen Grenzwerte hin unzuverlässig sind, scheint nicht allgemein bekannt zu sein, mag deshalb hier angeführt werden.

Eine höchst merkwürdige und vorderhand noch völlig ungeklärte Erscheinung ist der mit zunehmender Fließdauer des Wassers stetig ansteigende Gehalt an freiem Sauerstoff, wobei in dem allerdings an sich schon sauerstoffreichen Wasser Werte erreicht werden (11,41 mg/l), die an der Grenze der Sättigung liegen und wie sie auch das Verfahren der Rieselung an der Luft nicht höher aufweist (vgl. Tabellen 2—4).

Der Ausbildung der Rohrschutzschicht ist die Anwesenheit des freien Sauerstoffs, wie schon oben ausgeführt, durchaus förderlich; seine sonstigen, etwaigen Einwirkungen bleiben abzuwarten wie auch die Frage seiner Herkunft, sei es aus dem Kalkzuschlag oder aus dem Wasser beigemengter Luft oder sonstigen dritten Quellen, zu klären bleibt, was den Rahmen dieser Arbeit überschreitet.

Die Untersuchungen Thiesing und Haase's über die Sauerstoffverhältnisse im Remscheider Rohrnetz können der Aufklärung der Frage hier nicht dienen, da das Remscheider Wasser Oberflächenwasser ist und vor der Entsäuerung noch gefiltert wird,

wobei es sich vollends mit Sauerstoff sättigt. Jedenfalls scheint aber aus den dort mitgeteilten Beobachtungen hervorzugehen, daß keine schädliche Wirkung von dieser Anwesenheit freien Sauerstoffs zu befürchten ist, wenn nur die aggressive Kohlensäure völlig gebunden ist. Und dieses Ziel ist ja erreicht.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Professor Dr. Uhlenhuth für die freundliche Ueberlassung des Themas und die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung desselben zu danken. Außerdem bin ich Herrn Dr. Remy, der mir bei den Versuchen und bei der Zusammenstellung der Literatur behilflich war, sehr zu Dank verpflichtet.

Die Abbildungen zur vorstehenden Arbeit liegen im Original vor beim Dekanat der Medizinischen Fakultät.

Lebenslauf

Am 3. August 1897 wurde ich zu Gammertingen geboren als Sohn des Amtsrichters Wilhelm Walther und seiner Ehefrau Anna geb. Schrempp. In Freiburg i. Br. besuchte ich von 1906—1914 das Friedrichsgymnasium und trat bei Kriegsausbruch als Fahnenjunker ins 5. Bad. Inf.-Reg. Nr. 113 ein. Im Februar 1915 schwer verwundet, gehörte ich dem aktiven Heere noch bis Ende 1919 an, wo ich dann auf eigenen Antrag verabschiedet wurde.

Vom Jahre 1921—1927 stand ich nach einjähriger Lehrzeit als Angestellter in den Diensten der Deutschen Bank, Filiale München, und begann dann mit dem Sommersemester 1928 in München mein medizinisches Studium, von dem ich sechs Semester daselbst und drei Semester in Freiburg i. Br. verbrachte. Das ärztliche Vorexamen habe ich nach dem vierten Semester in München abgelegt.

Literatur

1. Kluth H.: Die Bedeutung der freien Kohlensäure im Wasserversorgungswesen. Gesundheits-Ing. 1907 S. 517.
2. Tillmans I. und Heublein O.: Gesundheits-Ing. 1912.
3. Tillmans I.: Ueber den heutigen Stand der Trinkwasserentsäuerung. Vom Wasser 1930.
4. — Ueber die kalkaggressive und rostschutzverhindernde Kohlensäure der natürlichen Wässer. Zeitschrift f. Unters. der Lebensmittel 1929 S. 33.
5. Auerbach: Gesundheits-Ing. 1912 S. 869.
6. Kolthoff W.: Zeitschrift f. Unters. d. Lebensmittel 1922 S. 184.
7. Lehmann und Reuß: Zeitschrift f. Unters. d. Lebensm. 1923 S. 227.
8. Jelinek: Gas- und Wasserfach 1928.
9. Noll: Gesundheits-Ing. 1917 S. 216.
10. Kluth H.: Hygienische Rundschau 1916 S. 797.
11. — Die Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, Springer, Berlin 1927.
12. Tillmans I.: Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1913.
13. Olszewski: Vom Wasser 1927 S. 24.
14. Bücher und Schulte: Bekämpfung der Korrosion in den Wiesbadener und Remscheider Wasserleitungen. Sonderabdruck aus Gas- und Wasserfach 1927.
15. Klarmann B.: Ueber die Eisenlösung sauerstoffreier natürlicher Wässer im Rohrnetz. Zeitschr. f. ang. Chemie 1923 S. 94 ff.
16. Tillmans, Hirsch und Weintraud: Gas- und Wasserfach 1927 S. 35 ff.
17. Tillmans, Hirsch und Schilling: Die selbsttätige Schutzschichtbildung durch kaltes Leitungswasser in eisernen Röhren. Das Gas- und Wasserfach 1929 S. 49.
18. Schikorr G.: Ueber die korrosionshemmenden Schutzschichten. Zeitschrift f. ang. Chemie 1931 S. 40.
19. Evans U. R.: The corrosion of metals. London 1926.
20. Haase L. W.: Ueber die korrosionshemmenden Schutzschichten. Zeitschr. f. angew. Chemie 1931 S. 990.
21. Thiesing und Haase: Bericht über Unters. u. Vers. an der Remscheider Rohrschutzanlage Syst. Bücher. Sonderdr. d. Gas- und Wasserfach 1928.
22. Haase L. W.: Das Gas- und Wasserfach 1928 S. 1009 ff
23. Eschenbrenner: Zit. n. Tillmans a. a. O. (3).
24. Viesohn: In Vom Wasser 1930.
25. Groß E.: Handbuch der Wasserversorgung. München 1928.
26. Tillmans, Hirsch und Lürmann: Neues Wasserentsäuerungsverfahren. Gas- und Wasserfach 1931 S. 1097 ff.
27. Wehner H.: Die Sauerkeit der Gebrauchswässer. Frankfurt a. M. 1904.
28. Steffens W.: Erfahrungen bei Entsäuerungsanlagen mit Kalkhydrat. Vom Wasser 1931.

Anhang:

Tabelle 1: Werte der Rieselungsanlage Schopfheim vom 6. 12. 1928.

a) Rohwasser:

äußere Beschaffenheit: vor Filtration sehr schwach opaleszierend, farb- und geruchlos. Schwebestoffe in nur sehr geringer Menge vorhanden. Nach dem Filtrieren bleibt schwache Opaleszenz bestehen.

Reaktion (gegen Lackmus): sehr schwach sauer

a) Rohwasser:		b) Werte nach Entsäuerung:
PH	6,45	6,80
$NH_4^{\cdot}$	—	
NO_2'	—	
NO_3'	—	
Abdampfrückstand	54,40 mg/l	
Glühverlust	17,60 „	
Glührückstand	36,80 „	
Cl'	6,00 „	
SO_4''	5,55 „	
SiO_3''	1,01 „	
HCO_3'	20,77 „	22,66 mg/l
CO_2 freie	33,00 „	4,40 „
CO_2 aggressive	31,00 „	0,00 „
O = 16 freier	8,29 „	
$KMnO_4'$	4,17 „	
$Fe^{\cdot\cdot}$	0,18 „	
$Ca^{\cdot\cdot}$	0,86 „	
$Mg^{\cdot\cdot}$	0,35 „	
Gesamthärte	1,20° D.H.	
vorübergehende Härte	1,15° D.H.	
bleibende Härte	0,05° D.H.	

Tabelle 2: Werte der Rieselungsanlage Schopfheim vom 12. 5. 1930.

Aeußere Beschaffenheit: vor und nach dem Filtrieren ist das Wasser sehr schwach opaleszierend getrübt. Schwebestoffe sind keine vorhanden.

a) Rohwasser:		b) entsäuertes Wasser:
Reaktion (gegen Lackmus):	neutral	neutral
PH	6,32	6,80
$NH_4^{\cdot}, NO_2', NO_3'$	—	0
Abdampfrückstand	—	58,60 mg/l
Glühverlust	—	12,00 „
Glührückstand	—	46,60 „
Cl'	—	6,00 „

a) Rohwasser:		b) entsäuertes Wasser:
SO_4''	—	7,61 mg/l
SiO_3''	—	4,05 „
HCO_3'	23,45 mg/l	23,45 „
CO_2 freie	22,55 „	3,30 „
CO_2 aggressive	21,55 „	0,00 „
O = 16 freier	7,51 „	10,67 „
$KMnO_4'$	9,98 „	6,98 „
Fe''	—	0,50 „
Ca''	—	6,86 „
Mg''	—	0,65 „
Gesamthärte	—	1,11° D.H.
vorübergehende Härte	—	1,06° D.H.
bleibende Härte	—	0,05° D.H.

Tabelle 3: Werte der Rieselungsanlage Lörrach vom 29. 4. 1930.

Aeußere Beschaffenheit: farblos, klar und geruchlos; Schwebestoffe nicht vorhanden.

a) Rohwasser:		b) entsäuertes Wasser:
Reaktion (gegen Lackmus):	neutral	neutral
Temperatur, Luft: 17°	11,2°	11,6°
PH	6,78	7,35
NH_4',NO_2',NO_3'	—	0
Abdampfrückstand	—	158,20 mg/l
Glühverlust	—	2,80 „
Glührückstand	—	155,40 „
Cl'	—	8,00 „
SO_4''	—	28,19 „
SiO_3''	—	6,33 „
HCO_3'	105,52 mg/l	111,53 „
CO_2 freie	26,40 „	4,40 „
CO_2 aggressive	21,40 „	2,40 „
O = 16 freier	8,24 „	7,80 „
$KMnO_4'$	3,66 „	3,98 „
Fe''	—	0,35 „
Ca''	—	31,73 „
Mg''	—	4,10 „
Gesamthärte	—	5,38° D.H.
vorübergehende Härte	—	5,09° D.H.
bleibende Härte	—	0,29° D.H.

Tabelle 4: Die einschlägigen Werte der Rieselungsanlage L ö r r a c h vom 24. 6. 1931.

Aeußere Beschaffenheit: farb- und geruchlos; Schwebestoffe nicht vorhanden.

	a) Rohwasser:	b) entsäuertes Wasser:
Reaktion (gegen Lackmus):	sehr schwach sauer	sehr schwach sauer
PH	6,92	6,93
Abdampfrückstand	—	188,20 mg/l
Glühverlust	—	33,00 „
Glührückstand	—	155,20 „
HCO_3'	103,18 mg/l	103,18 „
CO_2 freie	34,10 „	5,50 „
CO_2 aggressive	28,10 „	3,00 „
O = 16 freier	9,16 „	11,33 „
$KMnO_4'$	8,12 „	8,72 „
Gesamthärte	—	6,40° D.H.
vorübergehende Härte	—	4,73° D.H.
bleibende Härte	—	1,67° D.H.
vom 3. 12. 1931.		
HCO_3'	114,11 mg/l	114,11 mg/l
CO_2 freie	31,56 „	6,31 „
CO_2 aggressive	25,56 „	3,31 „
O = 16 freier	8,40 „	10,70 „
$KMnO_4'$	6,38 „	4,26 „
$Fe^{\cdot\cdot}$	0,31 „	0,10 „ (!)

Tabelle 5: Werte des nicht entsäuerten Trinkwassers der Stadt F r e i b u r g nach Analyse des Hygien. Instituts der Universität daselbst. Direktor Geh. Regierungsrat Prof. Dr. U h l e n h u t h.

Aeußere Beschaffenheit: farblos, klar und geruchlos; Schwebestoffe kaum vorhanden.

Analyse vom	11. 9. 1928	8. 1. 1929	6. 12. 1929
Reaktion (gegen Lacknus):	schwach sauer	do.	do.
PH	6,35	6,30	6,25
NH_4', NO_2', NO_3'	0	0	0
Abdampfrückstand	44,4 mg/l	35,50 mg/l	41,20 mg/l
Glühverlust	8,0 „	5,15 „	12,0 „
Glührückstand	36,4 „	30,35 „	29,20 „
Cl'	3,55 „	5,50 „	5,0 „
SO_4''	2,99 „	4,94 „	6,58 „
SiO_3''	11,60 „	11,71 „	5,32 „
HCO_3	22,00 „	17,08 „	24,85 „

Analyse vom	11. 9. 1928	8. 1. 1929	6. 12. 1929
Reaktion (gegen Lackmus):	schwach sauer	do.	do.
CO_2 freie	32,00 mg/l	15,40 mg/l	23,20 mg/l
CO_2 aggressive	31,80 „	13,90 „	21,70 „
O = 16 frei	7,70 „	9,77 „	8,71 „
$KMnO_4'$	1,74 „	6,85 „	3,69 „
Fe''	0,06 „	0,02 „	0,09 „
Ca''	8,40 „	4,93 „	5,86 „
Mg''	2,50 „	0,37 „	2,53 „
Gesamthärte D.G.	1,20°	0,78°	1,40°
vorübergehende Härte D.G.	1,19°	0,78°	1,15°
bleibende Härte D.G.	0,01°	—	0,25°

Tabelle 6: Werte des Leitungswassers der Stadt Freiburg, entnommen am Zapfhahn im chemischen Laboratorium des Hygienischen Instituts der Universität.

Analyse vom	9. 4. 1931	19. 11. 1931
Aeußere Beschaffenheit:	farblos, klar, geruchlos	do.
Reaktion (gegen Lackmus):	schwach sauer	schwach alkalisch
PH	6,40	7,55
NH_4', NO_2', NO_3'	0	0
Abdampfrückstand	41,70 mg/l	73,80 mg/l
Glühverlust	9,20 „	2,40 „
Glührückstand	32,50 „	71,40 „
Cl'	5,00 „	3,00 „
SO_4''	4,53 „	2,26 „
SiO_3''	9,79 „	9,37 „
HCO_3'	12,20 „	61,01 „
CO_2 frei	19,80 „	0
CO_2 aggressive	18,80 „	0
O = 16 frei	9,69 „	7,84 „
$KmnO_4'$	4,42 „	2,56 „
Fe''	0,19 „	0,06 „
Ca''	4,50 „	18,51 „
Mg''	0,76 „	1,00 „
Gesamthärte D.G.	0,80°	2,82°
vorübergehende Härte	0,56° D.G.	2,80° D.G.
bleibende Härte	0,24° D.G.	0,02° D.G.

NB. Die Rohrschutzanlage wurde zu Anfang November 1931 in Betrieb genommen.

Tabelle 7: entsäuertes Leitungswasser der Stadt Freiburg. Werte der am 12. Januar 1932 aus den Zapfstellen 1—3 entnommenen Serienproben (vgl. Lageplan).

Zapfstelle	1	2	3
Reaktion (gegen Phenolphtalein):	alkalisch	alkalisch	schwächer alkalisch
PH	7,95	7,85	7,48
NH_4',NO_2',NO_3'	0	0	0
HCO_3'	61,68 mg/l	55,51 mg/l	55,51 mg/l
O freier	10,17 „	9,84 „	10,43 „
CO_2 freie	0	0	0
$KMnO_4'$	6,66 „	3,03 „	3,03 „

die an denselben Stellen am 26. Januar 1932 entnommenen Kontrollproben wiesen auf:

Zapfstelle	1	2	3
Reaktion (gegen Phenolphtalein):	stark alkalisch	do.	do.
PH	8,0	8,05	8,05
NH_4',NO_2',NO_3'	0	0	0
HCO_3'	61,68 mg/l	61,68 mg/l	61,68 mg/l
CO_2 freie	0	0	0
O freier	8,87 „	8,75 „	11,41 „
$KMnO_4'$	3,98 „	4,33 „	3,98 „

Tabelle 8: entsäuertes Leitungswasser der Stadt Freiburg. Werte der am 15. Januar 1932 aus den Zapfstellen 4—6 entnommenen Serienproben (vgl. Lageplan).

Zapfstelle	4	5	6
Reaktion (gegen Phenolphtalein):	stark alkalisch	do.	alkalisch
PH	8,32	8,15	7,60
NH_4',NO_2',NO_3'	0	0	0
HCO_3'	67,85 mg/l	67,85 mg/l	61,68 mg/l
CO_2 freie	0	0	0
O freier	9,05 „	9,25 „	10,16 „
$KMnO_4'$	6,40 „	3,34 „	3,34 „

die an denselben Stellen am 27. Januar 1932 entnommenen Kontrollproben wiesen auf:

Zapfstelle	4	5	6
Reaktion (gegen Phenolphtalein):	stark alkalisch	do.	do.
PH	8,40	8,45	8,35
NH_4',NO_2',NO_3'	0	0	0
HCO_3'	74,02 mg/l	64,76 mg/l	64,76 mg/l
CO_2 freie	0	0	0
O freier	9,31 „	9,17 „	10,18 „
$KMnO_4'$	2,68 „	2,68 „	3,67 „